

ENTRECruzAMIENTO SUPERFICIAL DE PVC MEDIANTE IRRADIACIÓN CON LUZ VISIBLE.

M.M. Téllez R.^{1*}, R. Benavides C.², J.C. Ortiz C.¹, L. Farias C.¹

¹Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. V. Carranza, Saltillo, Coahuila. m_tellez_2000@yahoo.com.mx;

² Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna #140, Saltillo, Coahuila.

RESUMEN

Se prepararon tres formulaciones industriales de PVC, una estabilizada térmicamente con Pb y las otras con mezclas de Ca/Zn a diferentes relaciones (2:1 y 1:1), empleando como entrecruzante el Trimetacrilato de Trimetilpropano (TMPTMA) y un fotoiniciador visible. Las muestras se trataron con luz visible a diferentes tiempos de irradiación (0-10 días) y se caracterizaron por Índice de Amarillamiento (YI), Infrarrojo (FTIR), Luminiscencia y % en gel. Los resultados de YI muestran un incremento de color con respecto al tiempo de irradiación, para las formulaciones con agente entrecruzante. El FTIR indica que el TMPTMA se consume hasta los 6 días de irradiación mientras que los peróxidos aparecen a los dos días y después se reducen drásticamente, aunque terminan incrementándose. La emisión luminiscente demuestra que las cadenas poliénicas se vuelven mas largas hasta cierto tiempo, para después acortarse, sugiriendo que es el tiempo que tarda en iniciarse el entrecruzamiento que consume los dobles enlaces formados durante la fotodegradación del polímero. Estos tiempos concuerdan con los observados en el consumo del TMPTMA con FTIR. Sin embargo, en el % en gel obtenido, no se observan cambios antes y después de la irradiación, probablemente debido a que los efectos son muy lentos y superficiales.

INTRODUCCION

El PVC es el producto de la polimerización del monómero cloruro de vinilo y la resina que resulta de esta polimerización es la más versátil de la familia de los plásticos comunes; pues además de ser termoplástica, a partir de ella se pueden obtener productos rígidos y flexibles. A partir de procesos de polimerización, se obtienen compuestos en forma de polvo o pellet, plastisoles, soluciones y emulsiones.

El PVC tiene la estructura $-(CH_2 - CHCl)_n-$, es un material amorfo, con aproximadamente 20% del total de porciones sindiotácticas y un grado de cristalinidad bajo^(1,2).

Debido a su gran polaridad, el PVC es un material rígido, sin embargo, acepta diversos tipos de plastificantes dependiendo del proceso de polimerización, que lo hacen flexible y elástico. Además de su gran versatilidad, el PVC es la resina sintética más compleja y difícil de formular y procesar, pues requiere de un número importante de ingredientes y un balance adecuado de éstos para poder transformarlo al producto final deseado.

Los estabilizadores se pueden clasificar como el ingrediente indispensable en la formulación de un compuesto de PVC, es el único ingrediente con el cual el PVC reacciona durante la fabricación del compuesto y su procesado; que seguirá en cierta forma reaccionando durante la vida útil del producto, retardando la degradación que el calor y la luz producen en el producto. Los estabilizadores pueden ser: sales organometálicas de Ba, Cd, Ca y Zn en forma de líquidos o polvos, mercapturos y carboxilatos de compuestos organoestanosos en forma de líquidos o polvos, sales de plomo, líquidos o polvos, combinaciones de estearatos de Ca y Zn, etc.^(3,4) a producción de materiales flexibles, usan comúnmente estabilizadores de bario-cadmio-zinc. Los compuestos rígidos generalmente son estabilizados con compuestos organoestanosos y sales de plomo. Los compuestos para aplicaciones eléctricas, aunque son flexibles, deben estabilizarse con plomo por la baja conductividad de estos. Las reacciones de entrecruzamiento son aquellas que conducen a la formación de

polímeros insolubles e infusibles, en donde las cadenas se han unido formando una estructura tridimensional. Los efectos en las propiedades físicas del polímero, dependen del grado de curado, del peso molecular del polímero antes de ser reticulado, de la regularidad de la red formada y de la presencia o ausencia de cristalinidad.⁽⁵⁾ La interacción de la radiación con materiales poliméricos puede producir la formación de redes estructurales, las cuales mejoran las propiedades físicas y químicas del sustrato original.

Este trabajo pretende realizar un tratamiento superficial de entrecruzamiento por medio de irradiación a formulaciones de PVC empleadas en la industria eléctrica, empleando un agente de entrecruzamiento.

EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados como materia prima fueron suministrados por CONDUMEX, resina PVC, etil hexil ftalato (DOP), carbonato de calcio micronizado, estearato de calcio y de zinc, cera polietilénica, etc. El trimetacrilato de trimetilpropano (TMPTMA), agente entrecruzante, fue adquirido de Aldrich y el ftalato dibásico de plomo de uso industrial. Se utilizó 2-isopropil tioxantona (Quantacure ITX) como iniciador.

La preparación de formulaciones se inició con un mezclado físico de materiales, utilizando un mezclador eléctrico. Se presentan las porciones de los componentes en cada una de las formulaciones (Tabla 1), adicionadas en por ciento de resina (pcr), a excepción del iniciador.

Tabla 1. Composición de las formulaciones

COMPONENTES	F ₁ B ₁	F ₂ B ₁	F ₃ B ₁	F ₁ E ₁	F ₂ E ₁	F ₃ E ₁
PVC	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1
DOP	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3
Ftalato de Pb	2.4	---	---	2.4	---	---
CaCO ₃	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
CaSt ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Cera Polietilénica	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Aceite expoxidado	---	2.5	2.5	---	2.5	2.5
Mark 2112	---	0.25	0.25	---	0.25	0.25
CaSt ₂	---	1	0.75	---	1	0.75
ZnSt ₂	---	0.5	0.75	---	0.5	0.75
TMPTMA	---	---	---	4.71	4.71	4.71
Fotoiniciador	---	---	---	10 ⁻² M	10 ⁻² M	10 ⁻² M

Las pastas obtenidas se mezclaron y fundieron en un molino de rodillos SHWABETHAN POLIMIX 80T, a una temperatura de 150 °C, el tiempo de mezclado fue de 4 minutos para evitar la descomposición. Una vez obtenida la placa se cortaron probetas de 3 x 3 cm.

Las muestras se trataron con luz visible, emitidas por lámparas de tungsteno de 100 watts a diferentes tiempos de irradiación (4, 6, 8 y 10 días) a temperatura ambiente. Se empleó una cámara de irradiación cubierta internamente con espejos. La cámara utiliza un sistema de enfriamiento por aire, las muestras fueron colgadas por un extremo, tratando de que estuvieran a la altura del orificio de entrada de luz. Posteriormente fueron caracterizadas por medio de un medidor de índice de amarillamiento (YI) Color Eye TXH, Espectroscopia infrarroja (FTIR) Nicolet Magna 550C, Espectrofotometría de Luminiscencia Perkin Elmer LS50B y % en gel mediante extracción soxhlet en THF.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

El cambio de color es una manera sencilla de evaluar la degradación, la cuál se presenta al estar compitiendo con las reacciones de entrecruzamiento, estos cambios se deben principalmente a la formación de polienos dentro de la cadena del polímero.

El YI en las formulaciones sin agente entrecruzante (FnBm) permanece constante en valores de 12-15 durante la irradiación, en comparación con las que tienen el agente, en las cuales si hay un aumento apreciable al realizar el tratamiento (Figura 1).

La formulación que contiene Pb como estabilizador y TMPTMA (F₁E₁) después del tratamiento fotoquímico el YI se incrementa de 15 a 53 en el periodo de tiempo de 0 a 8 días de irradiación, disminuyendo a 42 en el décimo día de exposición, mientras que la formulación F₂E₁, con estabilizador CaSt₂/ZnSt₂ (2:1) y TMPTMA muestra un aumento considerable en el YI alcanzando un máximo de 34 en los mismos 8 días, disminuyendo en el décimo día a 30. Finalmente, la formulación F₃E₁ con CaSt₂/ZnSt₂ (1:1) y agente de entrecruzamiento también muestra un aumento considerable hasta el valor de 51 al cuarto día, para disminuir a 28 a los 10 días.

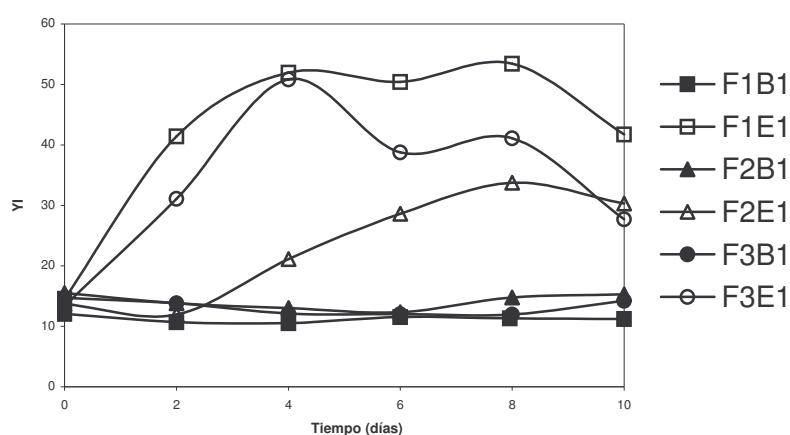


Figura 1. Índice de Amarillamiento en las muestras irradiadas

Los resultados demuestran que el TMPTMA está propiciando el incremento de color y que muy probablemente se debe a degradación paulatina que llega a un máximo a los 8 días de tratamiento, aunque la formulación con mayor contenido de Zn lo hace en la mitad del tiempo, lo cuál corrobora que sea a causa de la degradación, ya que el contenido de ZnCl₂ formado durante la liberación del HCl es un agente prodegradante que acelera el proceso.

En FTIR se analizaron diferentes bandas, particularmente la del monómero trifuncional utilizado como agente entrecruzante, la cual se localiza a 1634 cm⁻¹.⁽⁵⁾ El comportamiento del TMPTMA en las formulaciones tratadas fotoquímicamente, indica que disminuye la cantidad del monómero con respecto al tiempo de irradiación (Fig. 2). Lo que sugiere que el monómero se consume, formando el homopolímero del TMPTMA, y entrecruzamiento entre cadenas de PVC.

Otra banda analizada es la que se localiza a 3400 cm⁻¹, atribuida al estiramiento molecular del enlace O-H de los grupos hidropéroxidos y provee un método para determinar la primera etapa de la oxidación del PVC. La aparición de la banda de hidropéroxidos solo se observó en las formulaciones con el agente entrecruzante, y la Figura 3 muestra el aumento en la absorbancia del grupo, demostrando la oxidación del polímero, y corroborando la coloración observada en las formulaciones.

El valor máximo de hidropéroxidos se obtiene al segundo día de irradiación, lo cual sugiere una rápida oxidación, que después se pierde debido a reacciones secundarias que producen compuestos carbonílicos, entre los que se encuentra la formación de

cetonas conjugadas cromofóricas.⁽⁷⁾ Algunas formulaciones mantienen una tendencia a siempre incrementar la formación de peróxidos, indicando una formación secuenciada de los mismos, muy probablemente de la mano con las reacciones de entrecruzamiento.

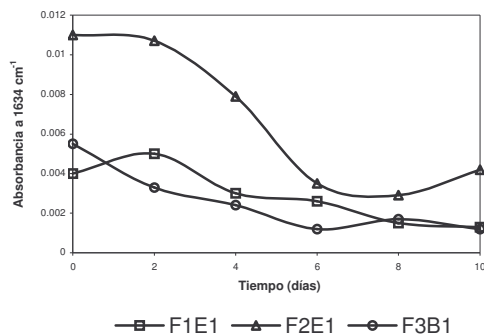


Figura 2. Presencia de TMPTMA con respecto al tiempo de irradiación

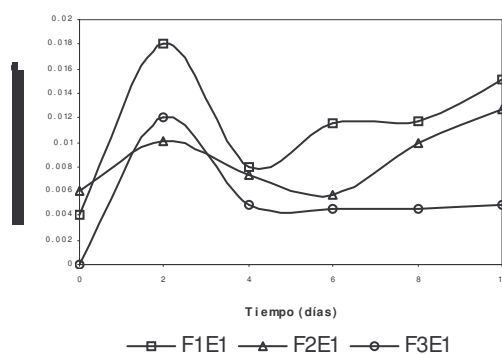


Figura 3. Absorción de hidroperoxidos de formulaciones con tratamiento fotoquímico

Los estudios de luminiscencia permitieron corroborar la aparición de especies químicas fluorescentes; se evaluó la aparición de grupos cromóforos luminiscentes a una longitud de onda de excitación de 410 nm. La longitud de onda de excitación se obtuvo evaluando el valor máximo del espectro de absorción, lo que corresponde a la evaluación de polienos conjugados de 6 a 8 dobles enlaces.⁽⁸⁾ La emisión fluorescente presenta una banda característica y su máximo corresponde a la longitud de las especies poliénicas. La Figura 4 nos muestra la posición del máximo de las bandas en la escala de longitud de onda, para las formulaciones. Las muestras sin agente entrecruzante no presentan desplazamiento en estos valores, pero las que si lo contienen se encuentran entre los 450 y 510 nm.

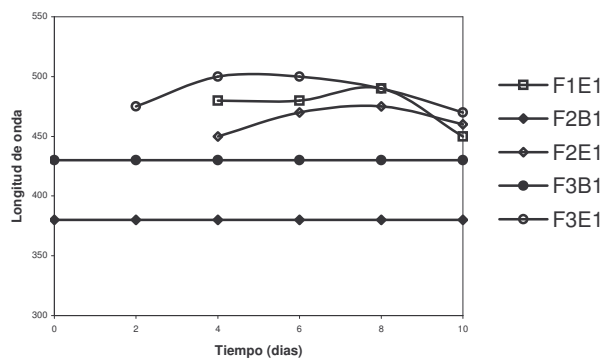


Figura 4. Corrimientos de banda de emisión en formulaciones

El máximo desplazamiento se observa entre los 4 y 8 días de tratamiento, la primera para la formulación con mayor contenido de estabilizador de zinc y los 8 días para las restantes; esto corrobora la acción mencionada de este estabilizador y también corrobora que a los 8 días se obtiene un efecto importante en las reacciones que están sucediendo en los materiales. La razón de que se reduzca la longitud de las secuencias poliénicas no es extraño y se debe a la formación de subproductos que consumen dobles enlaces, tales como grupos oxidados y compuestos poliaromáticos.

Las evaluaciones del % en gel permiten medir el grado de entrecruzamiento; en este caso, los resultados obtenidos para las formulaciones, no presentan cambios antes y después de la irradiación, por lo que no existe constancia de entrecruzamiento del material (Fig. 5). Sin embargo, esto también indica que el material pudo sufrir exclusivamente un entrecruzamiento superficial, que no impacta en las propiedades de las muestras y que ya ha sido reportado para muestras similares tratadas con luz UV.⁽⁹⁾

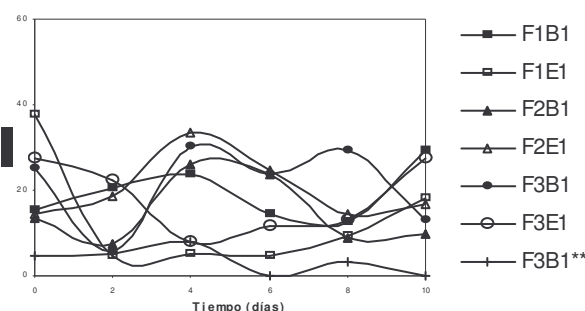


Figura 5. Porcentaje en gel de las formulaciones tratadas fotoquímicamente

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos durante el seguimiento del consumo del agente entrecruzante TMPTMA en la formulaciones evaluadas, nos indican que este monómero trifuncional se está efectivamente consumiendo durante la irradiación del material. Sin embargo, no fue posible evaluar el nivel de entrecruzamiento, tal vez por que la luz visible no es suficientemente energética para propiciar los cambios o que el método de evaluación por extracción soxhlet no es suficientemente sensible para detectar los cambios superficiales en los materiales.

Los resultados de oxidación indican formación temprana de grupos peróxidos, que soportan la coloración obtenida en los materiales con el agente entrecruzante, la cuál tiene su máximo a los 8 días de irradiación, junto con la generación de secuencias poliénicas largas evaluadas por luminiscencia.

REFERENCIAS

- 1.- *Polímeros, Estructura, Propiedades y Aplicaciones*, Ed. Limusa, México, 1989
- 2.- *Enciclopedia del Plástico*, Tomo 1, Capítulo 7, IMP, México, 2000
- 3.- Ureta B.E., *Estabilizadores Térmicos y Otros Aditivos para PVC*, Ed. Limusa, México, 1989
- 4.- Balkose D., Gokcel H.I., Goktepe S.E., *European Polymer Journal*, 2001, 37, 1191
- 5.- Martínez G. y Millán J., *Revista de Plásticos Modernos*, 1994, 454,354
- 6.- Waldron R.W., McRae H.F. and Madison J.D., *Radiant. Phys. Chem.*, 1985,4-6, 843
- 7.- Anandakumaran L. y Stonkius D.J., *Journal of Vinyl Technology*, 1992, 14, 24
- 8.- Benavides R., Edge M., Allen N.S. and Shah M., *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 57, 25
- 9.- G. Arias G., R. Benavides, E.L. Castillo , M.M. Tellez R., *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2006, 49